

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-143594

(43)Date of publication of application : 19.06.1991

(51)Int.Cl.

C02F 1/78

(21)Application number : 01-278700

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 27.10.1989

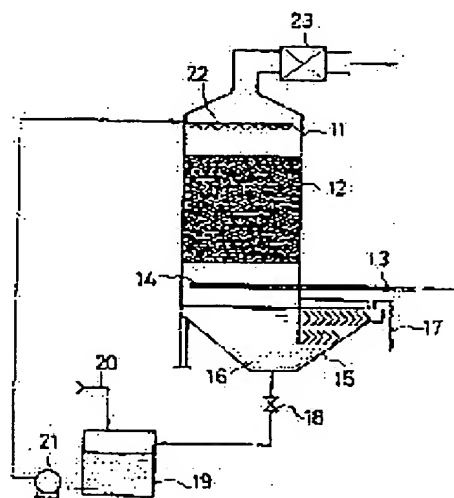
(72)Inventor : SHIBATA KATSUHIRO  
TAKAHASHI IKUO  
UMIGA NOBUYOSHI

## (54) WATER TREATMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To allow the sure ozone oxidation of even the dissolved org. matter which has no unsaturation bonds and to improve the efficiency of a treatment with ozone by passing water which is to be treated and in which ozone reaction accelerating media (catalysts) are suspended through the packing material of an ozone reaction chamber.

**CONSTITUTION:** The water which is to be treated and is introduced from an introducing pipe 20 for the water to be treated in a mixing tank 19 and the iron oxide 16 of the ozone reaction accelerating media (catalysts) withdrawn from a withdrawing valve 18 are mixed and the mixture is sprayed onto the packing material 12 in the ozone reaction chamber 11 by a slurry pump 21. An ozone-contg. gas is diffused into the ozone reaction chamber 11 from an air diffusing pipe 14 in the bottom of the reaction chamber via an ozone-contg. gas introducing piping 13 and rises to the upper part while making gas-liquid contact with the slurry water to be treated flowing down in the packing material 12. This gas is released to the atm. through an ozone decomposing device 23. The treated water is stored in a separating tank 15 where the iron oxide 16 is settled by gravity. The treated water is taken out of a treated water outflow pipe 17 to the outside.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-143594

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 02 F 1/78識別記号 庁内整理番号  
6816-4D

⑬ 公開 平成3年(1991)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 水処理方法

⑮ 特 願 平1-278700

⑯ 出 願 平1(1989)10月27日

⑰ 発 明 者 芝 田 勝 博 東京都港区芝浦1丁目1番1号 株式会社東芝本社事務所内  
⑰ 発 明 者 高 橋 郁 雄 東京都港区芝浦1丁目1番1号 株式会社東芝本社事務所内  
⑰ 発 明 者 海 賀 信 好 東京都港区芝浦1丁目1番1号 株式会社東芝本社事務所内  
⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 水 処 理 方 法

## 2. 特許請求の範囲

オゾン反応促進媒体である触媒と被処理水とを混合し、この混合水をオゾン反応槽内部の気液接触用充填材に散布し、前記オゾン反応槽下部より気液接触用充填材を通して上昇してくるオゾン化ガスと前記気液接触用充填材表面に吸着する被処理水に混入する触媒とを気液接触させてオゾン酸化処理を行うことを特徴とする水処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

## (産業上の利用分野)

本発明は汚染された水をオゾンによって浄化する方法の改良に関する。

## (従来の技術)

通常、オゾンは空気または酸素の無声放電作用、紫外線作用、更には水溶液の電解作用等によって作られ、オゾン含有体として得られる。

従来より、かかるオゾンの酸化力を利用した汚染水の浄化処理が広く行われている。例えば欧州などでは1906年から上水の殺菌処理を目的としてオゾン処理が行われており、我国でも全国的にし尿処理施設の廃水処理時に脱色を目的として利用されている。さらに、工業廃水、特殊用水における有機物の酸化処理等にも利用されている。

ところで、このオゾンによる水処理方法は、砕石等を充填したオゾン反応槽の底部に散気管またはインジェクターが取り付けられ、これら散気管またはインジェクターから微細なオゾン含有気体を散気する。その結果、オゾン反応槽の下部から上昇する気泡中のオゾン含有気体が被処理水中に溶解し、この被処理水の逆流層と気液接触することにより、被処理水に含まれる汚染物質を酸化して浄化する方法である。このオゾンによる水処理は被処理水中の溶存有機物の酸化に利用され、特に褐色成分などの不飽和結合の反応が速く、脱色効果が極めて高いものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、以上のような水処理方法においては、オゾンによるCOD (化学的酸素消費量) などの低下が被処理水中の溶存有機物の酸化による酸素原子の量だけに依存し、不飽和結合をもたない溶存有機物には余り有効なものではなかった。

本発明は上記実情に鑑みてなされたもので、不飽和結合をもたない溶存有機物でも確実にオゾン酸化を行い得、オゾンによる処理効率の向上を図る水処理方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段および作用)

本発明は上記課題を解決するために、オゾン反応促進媒体である触媒と被処理水とを混合し、この混合水をオゾン反応槽内部の気液接触用充填材に散布し、気液接触用充填材の表面に被処理水中に混入される触媒を吸着させる。このとき、オゾン反応槽下部より気液接触用充填材を通してオゾン化ガスが上昇してくるが、このオゾン化ガスが前記気液接触用充填材表面の触媒と気液接触を

15 mg/l) で処理したところ、時間の経過とともにCOD、TOC (有機体炭素)、PH (水素イオン濃度) は第1表のような結果が得られた。

第 1 表

	C O D	T O C	P H
原水	38	35.2	3.35
30分後	33	30.2	3.10
60分後	32	29.8	2.80

次に、第2の実験例においては、マロン酸溶液に酸化鉄を懸濁してオゾン処理を行った例であって、具体的にはマロン酸100 ppmの溶液250 mlと酸化鉄 $Fe_2O_3$ を2.0 gとを洗気ビンに入れた後、同様にオゾン化空気0.5 l/min (オゾン濃度15 mg/l でオゾン処理を行ったところ、第2表のような結果が得られた。

行うことにより、オゾン酸化反応を促進させることができ、不飽和結合をもたない溶存有機物でも確実にオゾン酸化を行うことができる。

(実施例)

以下、本発明方法の実施例を説明するに先立ち、本発明者らによって上記問題点を解明する過程で行われた最も効果的な実験例について説明する。

本発明者らは種々の実験を積み重ねる過程で水中にオゾン酸化反応を促進する懸濁触媒を分散させたところ、オゾン酸化処理が効果的に行われることを見出だした。そこで、この懸濁触媒を種々調査したところ、その1つとして酸化鉄がオゾン酸化反応を促進させることが分かった。以下、その実験例について述べる。

実験例

まず、第1の実験例においては、マロン酸溶液のみをオゾン処理した例であって、具体的にはマロン酸100 ppm 溶液250 mlを洗気ビンに入れた後、オゾン化空気0.5 l/min (オゾン濃度

第 2 表

	C O D	T O C	P H
原水	38	35.2	3.35
30分後	16	20.3	3.00
60分後	4.8	5.2	2.80

従って、この2つの実験例から明らかなように、酸化鉄を懸濁してオゾン処理を行った第2の実験例の方がCOD、TOCの減少量が大きくなっている。このことは、通常、酸性液ではオゾン酸化が起こりにくい、酸化鉄が添加されたことによりPH3以下であっても反応が促進されることが分かる。このように酸化鉄を懸濁することによってオゾンの処理効果が上がるが、これは酸化鉄表面に有機物が吸着してオゾン酸化の受け易い状態となり、さらにオゾンと有機物との反応によって生成する過酸化水素、過酸化水素などの中間生成物を通して有機物が分解促進するものと考えられる。そこで、本発明方法においては、オゾン反応効率

を高める触媒を用いて水処理を行うことにあり、さらに具体的に述べれば、オゾン含有気体を気液接触させるオゾン反応槽の内部にレンガ、碎石等の充填材を入れた後、被処理水に触媒を均一混入した懸濁液を前記充填材上へスラリー状に散布することにより、オゾン反応槽下部から供給されるオゾン化ガスと接触させる方法をとっている。

以下、本発明方法を適用してなる水処理装置の一実施例について第1図を参照して説明する。同図において11は被処理水中に溶存する有機物等の溶存物質をオゾンと気密接触処理させるオゾン反応槽であって、これは縦方向に筒状に形成され、反応槽内部の中腹部分にはレンガ、碎石等の充填材12が所定の厚さ層を形成して充填されている。このオゾン反応槽11の下部一側面にはオゾン発生器(図示せず)のオゾンをオゾン反応槽11内部に導くためのオゾン含有気体導入配管13が取り付けられている。また、前記充填材12の下部側に位置してオゾン反応槽11の内部にはオゾン含有気体導入配管13から導入されたオゾン含有

気体をオゾン反応槽11内部へ放気するための放気管14が配置されている。

15はオゾン反応槽11の底部としての役割を持つ皿状の分離槽であって、この分離槽15はその内底部にオゾン反応を促進させるための懸濁触媒となる酸化鉄16が沈着され、オゾン反応槽11で処理された処理水から懸濁触媒を分離沈降させて上澄水である処理水を得る機能を持っている。17は処理水を外部に流出する処理水流出管である。

18は分離槽15に沈降された懸濁触媒を引き抜くための触媒引抜弁であって、この触媒引抜弁18によって引抜いた懸濁触媒は混合槽19に供給される。この混合槽19では被処理水導水管20から導入される被処理水と触媒引抜弁18によってスラリー状に引抜いた触媒とを混合する。21はスラリーポンプであって、これは混合槽19から混合水を取り込んで前記オゾン反応槽11上部の充填材12上部に設けた散水管22に送水される。23はオゾン反応槽11で未反応の

オゾン含有気体を処理するオゾン分解装置である。

従って、以上のようなオゾン処理装置によれば、下排水等の被処理水を被処理水導水管20を通して混合槽19に導入すると、この混合槽19内では被処理水と触媒引抜弁18から引抜いたオゾン反応効率を促進させるための触媒である酸化鉄16とが混合された後、スラリーポンプ21にてオゾン反応槽11の充填材12上に徐々に散布される。

このとき、オゾン発生器からオゾン含有気体導入配管13を介してオゾン反応槽11底部の放気管14にオゾン含有気体が供給されているので、この放気管14からオゾン含有気体がオゾン反応槽11の内部に放気されている。この放気管14によって放気されたオゾン含有気体は前記充填材12内を流下するスラリー状の被処理水と気密接触を行いながらオゾン反応槽11の上部へ上昇する。ここで、被処理水中に含まれる酸化鉄16はオゾンとの反応効率を高める機能を有し、また充填材12は被処理水との気液接触を増加される働きを

もっている。

以上のようにしてオゾン反応槽11内で処理された水は充填材12内を流下しながら分離槽15に貯留される。そこで、この分離槽15では懸濁触媒である酸化鉄16を槽底部のテーパ部分に自然沈降させ、上澄水である処理水を処理水流出管17を介して外部に取り出す。

一方、分離槽15の底部に沈降された懸濁触媒である酸化鉄16は開弁された触媒引抜弁18をそのままスラリー状に通って混合槽19に導かれる。従って、酸化鉄16はオゾン反応槽11内で繰返し使用することが可能である。

なお、この処理過程においてオゾン反応槽11中でオゾン反応に利用されなかったオゾン含有気体はオゾン分解させるためにオゾン反応槽11の上部よりオゾン分解装置23に導き、ここで無害化した後、大気に排出される。

なお、上記実施例では、連続的な流動水処理方法を考えているが、例えば被処理水導水管20の管路中に弁体を取り付けて任意または定期的に弁

閉して被処理水の流入を一時停止させることにより、分離槽15および混合槽19に貯められた一定量の被処理水を定時間循環させた後、前記被処理水を混合槽19に流入する工程を繰り返すようなバッチ方式を採用してもよく、この場合には特殊排水等、さらにCOD、TOCの値の高い排水も高効率に処理できる。また、触媒としては酸化鉄以外のオゾン反応促進触媒についても同様に適用できることは言うまでもない。また、触媒によってオゾン酸化反応が促進されることから、オゾン化ガス中のオゾンはオゾン濃度の高いものが有効であることは言うまでもない。その他、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施できる。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、オゾン反応促進媒体（触媒）を懸濁させた被処理水をオゾン反応槽の充填材を通すことにより、充填材表面の被処理水に濡れた触媒にオゾン化ガスが直接接触するために、不飽和結合を持たない溶存有機

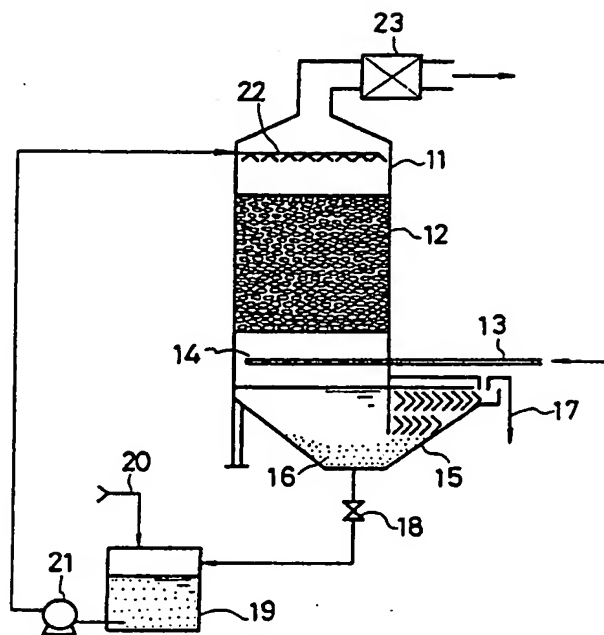
物をもオゾン酸化によって水処理が可能であり、効率的に優れたオゾンによる水処理を行うことができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を適用した水処理装置の一実施例を示す構成図である。

11…オゾン反応槽、12…充填材、13…オゾン含有気体導入配管、14…散気管、15…分離槽、16…酸化鉄（触媒）、17…処理水流出管、18…触媒引抜弁、19…混合槽、20…被処理水導水管、21…スラリーポンプ、22…散水管、23…オゾン分解装置。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第1図